

Thermochrome Polymerschicht und Verfahren zu
deren Herstellung

5 Die Erfindung betrifft eine thermochrome Polymer-
schicht sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Das
Verfahren beruht auf einer Extrusion unter Zumischung
eines thermochromen Farbstoffes und ggf. weiterer Zu-
satzstoffe zu Beginn des Extrusionsverfahrens und an-
10 schließende Extrusion zur thermochromen Polymer-
schicht. Weiterhin betrifft die Erfindung ein mehrla-
gisches Verbundsystem aus mindestens einer thermochro-
men Polymerschicht sowie mindestens einer weiteren
Schicht.

15 Thermochromie beinhaltet die Eigenschaft eines Mate-
rials in Abhängigkeit der Temperatur reversibel oder
irreversibel seine Farbe zu ändern. Dies kann sowohl
durch Änderung der Intensität und/oder des Wellenlän-
genmaximums erfolgen. Umfassend werden Beispiele und
20 theoretische Hintergründe beschrieben in *Chromic Phe-*

nomena von Peter Bamfield (The Royal Society of Chemistry, 2001) oder in *Thermochromic Polymers* von A. Seeboth and D. Löttsch (Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, Inc. 2003).

Die Anwendung für polymere Flachfolien bestehend aus Polyethylen, Polypropylen, Polyesterderivaten oder einer Vielzahl von weiteren Polymeren und deren Kombinationen in Multischichten ist heutzutage in beinahe allen Lebensbereichen allgegenwärtig.

Polymere Materialien mit allgemeinen thermochromen Eigenschaften ist gemeinsam, dass sie generell einen thermisch induzierten Farb- oder Transparenzwechsel aufweisen. So wird in der WO 02/08821 der Farbwechsel mit gleichzeitiger Intensitätsabnahme beschrieben. Die EP 1 084 860 beansprucht die Schaltung des Farbeffektes, basierend auf einem Donator-Akzeptor-Farbstoffsystem, mit mindestens zwei weiteren Komponenten. Die Änderung der Farbe erfolgt in breiten Temperaturbereichen wie zwischen -50°C bis 120°C oder -40°C bis 80°C. Das gesamte Farbstoffsystem lässt sich wahlweise auch in Form von Mikrokapseln mit einem Durchmesser von ca. 50 µm in die Polymermatrix einfügen.

Die in der US 5,527,385 offengelegten Entwicklungen beinhalten zusätzlich organische Hydrazid-, Schwefel- oder Phosphorverbindungen, die beispielsweise die mangelnde Lichtstabilität verbessern sollen. Die thermische Stabilität wird hierbei negativ beeinflusst.

Die Herstellung polymerer thermochromer Werkstoffe mit Hilfe von Aufdrucken (Kaschieren) einer thermo-

chromen Farbe ist eine praxisnahe Lösung für einige Anforderungen und Wünsche der Verpackungsindustrie, löst jedoch nicht das gestellte Ziel. So werden gemäß der US 2002037421 Gläser mit einer Farbe zur Nutzung für den Sonnenschutz bedruckt oder entsprechend der US 4,121,010 Polymere mit einer thermochromen Farbe, bestehend aus Sulfaten, Sulfiden, Arsen, Wismut, Zink und anderen Metallen und deren Oxiden, überzogen. Hierdurch wird sowohl das Einsatzgebiet stark be-

5
10
15

schränkt als auch durch das erforderliche zusätzliche Coating (Printtechnik) eine preisreduzierende kontinuierliche Technologie verhindert. Ergänzend soll erwähnt werden, dass der Aufwand für eine Bedruckung oder Etikettierung oftmals in keinem Verhältnis zu den Herstellungskosten steht.

Die angeführten Lösungen in den genannten Patentschriften sind nicht geeignet, großflächige Polymerfolien mit thermochromen Eigenschaften herzustellen. Dies gilt auch für die in der EP 1 157 802 beschriebene Erfindung. Hier werden beim Extrusionsblasformen nur in Teilbereichen der Wandstärke eines Kunststoffbehältnisses thermochrome Pigmente beigemischt. Dies geschieht durch Beimischung eines reversiblen thermochromen Pigmentes in Form von streifenförmigen Einlagerungen. Die thermochromen Pigmente erfordern zudem zusätzliche thermostabile Pigmente und werden dem Extrudat vor Austritt aus dem Extrusionskopf zugegeben oder aufgegeben. Eine Durchmischung von thermochromem Material und polymerem Trägermaterial ist dementsprechend nicht möglich und wird auch nicht angestrebt.

20
25
30

Vorzugsweise werden thermochrome Pigmente verwendet, die bei definierter Temperatureinwirkung verblassen und im Handel verfügbar sind. Bekannterweise werden

35

die Pigmente in der Extrudertechnologie in Form von Masterbatches zugefügt. Es ist jedoch seit vielen Jahren bekannt, dass Masterbatches basierend auf mikroverkapselten Flüssigkeiten, z.B. eingesetzt in thermochromen Tinten, oder auf flüssigkristallinen Komponenten, z.B. verwendet in Lacken oder Folien als Wärmesensoren, keine ausreichende mechanische Stabilität besitzen für den Einsatz in der Extrudertechnologie, wo die Polymerschmelze außerordentlichen mechanischen Anforderungen bei gleichzeitiger erhöhter Temperatur beim Durchlaufen der Extruderschnecke ausgesetzt ist.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zu Grunde, eine völlig neuartige Polymerschicht zu schaffen, die über die gesamte Schicht gleichmäßig verteilte immanente thermochrome Eigenschaften besitzt.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren zur Herstellung einlagiger thermochromer Polymerschichten mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie durch die thermochrome Polymerschicht mit den Merkmalen des Anspruchs 8 gelöst. In Anspruch 12 wird ein mehrlagiges Schichtverbundsystem basierend auf einer erfindungsgemäßen thermochromen Polymerschicht beansprucht. Die weiteren abhängigen Ansprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst, indem bereits zu Beginn des Extrusionsverfahren, d.h. vor Durchlaufen der Extruderschnecke, ergänzend ein Polymermaterial zugesetzt wird, das thermochrome Eigenschaften besitzt und gleichzeitig thermostabil und resistent gegen die beträchtlich wirkenden mechanischen Scherkräfte im Schneckenverlauf beim Aufschmelzen des Masterbatches ist.

Vorzugsweise basieren die Farbstoffe auf Grundstrukturen von Triphenylmethanfarbstoffen, Pyridiniumphenolatbetainen, Sulfophtaleinstrukturen, Reichhardt-Farbstoffe, Thyranine, Indikatorfarbstoffe, Azofarbstoffe oder Fluranfarbstoffe, wie z.B. 2-Chlor-6-Diethylamino-3-Mehtylfluran.

Als Polymere werden vorzugsweise Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Polyamid und/oder Acrylnitril-Butadiin-Styren-Copolymer verwendet werden. Ebenso ist es aber möglich, alle bei Extrusionsverfahren gegenwärtig eingesetzten Polymere zu verwenden.

Als Schmelzmittel werden bevorzugt Octadecanol, Dodecanol, Hydroxycarbonsäuren und/oder 1-Hexadecanol verwendet. Als Entwickler kommen vorzugsweise 2,2'-bis(4-Hydroxyphenyl)propan, 2,2'-bis(4-Hydroxyphenyl)sulfon und Gallussäuredodecylester in Frage.

Die drei Komponenten werden vorzugsweise im Gewichtsverhältnis Farbstoff:Schmelzmittel:Entwickler = 1:94:5 eingesetzt.

Dieses Verfahren und die geeignete Ausführungsform der Extruderschnecke garantieren die erforderliche optimale homogene Verteilung des thermochromen Materials in der Polymerschicht. Vorzugsweise existiert dabei kein Konzentrationsgradient des thermochromen Materials in der resultierenden Schicht, sodass die temperaturgesteuerte Farbe keine materialbezogene, singuläre Eigenschaft der Schicht ist. Die Polymerschicht ist immanent thermochrom. Die thermochromen Eigenschaften sind nicht auf Teilbereiche beschränkt. Dies gilt ausdrücklich auch für diese Eigenschaft mit Bezug auf den Querschnitt.

Die Auswahl der verwendeten Polymermaterialien ist nur technologisch begrenzt. Alle gegenwärtig im Extrusionsverfahren eingesetzten Polymere können verwendet werden. Das thermochrome Pigment basierend auf einem polymeren Material, kann auch ohne weitere Polymerzusätze wie beispielsweise Polyethylen, Polypropylen oder Polyester, also als Einzelkomponente zur Herstellung einer thermochromen Folie verwendet werden. Als Schmelzmittel und Entwickler für die thermochromen Effekte in Zusammenarbeit mit den Pigmenten können erfindungsgemäß alle Stoffe eingesetzt werden, die diese Funktion erfüllen und die während der Extrusion weder thermisch, mechanisch oder chemisch zerstört werden. Kombinationen von Pigmenten, Schmelzmitteln und Entwicklern sind möglich.

Die Wahl des Polymeren und seine Molmasse beeinflussen die resultierenden thermochromen Eigenschaften der Schicht ebenso wie die Molekülstruktur des organischen oder anorganischen Pigmentes und der gegebenenfalls eingesetzten Entwickler und Schmelzmittel. Die spezifische Struktur-Eigenschaftsbeziehung der verwendeten Pigmente, Schmelzmittel, Entwickler und des Polymers bestimmten entscheidend den Temperaturbereich der Farbübergänge.

Die Polymerschicht kann erfindungsgemäß eine Schichtdicke im Bereich von 1 μm bis 10 cm besitzen. Bevorzugt besitzt die Polymerschicht eine Dicke von 1 μm bis 1 mm. Vorzugsweise ist die Polymerschicht dabei als eine Polymerfolie ausgeformt.

Es ist für den Fachmann ersichtlich, dass einerseits die Technologieparameter wie die jeweilige Temperatur im Schneckengehäuse, in der Düse, auf der Oberfläche

der Chill-Roll sowie die Durchflussgeschwindigkeit im Extruder und die Abzugsgeschwindigkeiten der Chill-Roll und Wickelrolle, andererseits aber auch die spezifischen Materialeigenschaften des Polymers und der thermochromen Pigmente aufeinander optimal abgestimmt sein müssen.

Die thermochrome Monoschicht mit einer beliebigen Schichtdicke kann zur Modifizierung mit ergänzenden Eigenschaften mit einer weiteren Schicht oder auch mit mehreren Schichten kombiniert werden. Multischichten der allgemeinen Anordnung wie beispielsweise ABA oder ABCBA lassen sich fertigen. Hierbei können die einzelnen Schichten die konventionelle Funktion einer Schutz- oder Sperrschicht haben. Sie können aber auch zur Herstellung weiterer temperaturgesteuerter Farbefekte thermochrome oder nicht thermochrome Pigmente organischer oder anorganischer Art besitzen. Entsprechend der additiven oder subtraktiven Farbgestaltung lassen sich die unterschiedlichsten Farbschaltungen in vorher determinierten Temperaturbereichen erzielen. Die Farbschaltungen können über einen breiten Temperaturbereich von ΔT 1-25°C erfolgen. Vorzugsweise erfolgt der Schalteffekt in eng gehaltenen Temperaturbereichen von ΔT 1-2°C. Schaltungen sind auch im Arbeitsbereich von über 80°C möglich, was insbesondere durch die geeignete Wahl des Schmelzmittels oder deren Kombination ermöglicht wird. Die temperaturinduzierte Änderung der Intensität und des Wellenlängenmaximums kann durch zusätzliche Transluzenzeffekte ergänzt werden.

Erfindungsgemäß wird ebenso ein mehrlagiges Schichtverbundsystem bereitgestellt, das mindestens eine thermochrome Polymerschicht, wie sie oben beschrieben ist und mindestens eine weitere Schicht enthält. Als

weitere Schicht kommen hier sämtliche im Stand der Technik bekannten Schichten in Frage, die für die Extrusion geeignet sind.

5 Anhand der folgenden Figur und der Beispiele soll die Erfindung näher beschrieben werden.

Die Figur zeigt die schematische Darstellung eines aus dem Stand der Technik bekannten Extruders. Dieser Extruder weist eine Extruderschnecke (a) auf, an der ein Bestückungstrichter (m) angeordnet ist. Über diesen Bestückungstrichter kann die Zumischung des thermochromen Farbstoffes erfolgen. Nach dem Stand der Technik erfolgen dagegen bisher Zumischungen erst über den Feedblock mit Düse (c) kurz vor Verlassen des Extruders. Die extrudierten Schichten werden im Anschluss über eine Kühlwalze (e) geleitet und schließlich über die Aufwicklung (g) zu einer Rolle aufgerollt.

20

Beispiel 1:

Erfindungsgemäß kann eine thermochrome Polymerfolie nach folgenden Flachfolienextrusionsverfahren hergestellt werden. Der Extrusionstrichter wird bestückt mit einem Gemisch von Polyethylen (PE-LD) und einem blauen thermochromen Pigment, welches thermisch und mechanisch stabil ist. Das Mischungsverhältnis in Gew% ist 94:6. Die Heizzonen des Extruders sind wie folgt: Zone 1 mit 175°C, Zone 2 mit 186°C und die Zonen 3, 4 und 5 mit je 194°C. Die Temperaturen am Feedblock und an der Düse 1, 2 und 3 betragen 228°C. Die Schnecken-drehzahl beträgt 68 U/min. Das Polymer wird nach mehreren Minuten Verweilzeit im Extruder von der Chill-Roll mit einer Geschwindigkeit von 6,3 m/min aufgenommen bei einer Temperatur von 52 °C. Beim Aufwickeln

35

wird die Geschwindigkeit der Schicht konstant gehalten. Im Ergebnis wird eine bei Raumtemperatur blaue thermochrome Schicht erhalten mit einer Schichtdicke von 39 µm, die im Temperaturbereich von 38°C - 40°C reversibel von Blau nach Farblos schaltet. Die Schicht ist in ihrer Gesamtheit immanent thermochrom.

Beispiel 2:

Erfindungsgemäß kann eine Multischicht mit thermochromen Eigenschaften nach folgendem Flachfolien-Extrusionsverfahren hergestellt werden. Der Extrusionstrichter des Extruders C wird bestückt mit einem Gemisch aus Polyethylen (PE-LD) und einem roten thermochromen Pigment, welches thermisch und mechanisch stabil ist. Das Mischungsverhältnis in Gew.% ist 86:14. Der Extruder A für die Schutzschicht wird ebenfalls mit PE-LD bestückt. Extruder B, verantwortlich für die Trennschicht, wird mit Polypropylen gefüllt. Die Heizzonen des Extruders C betragen 180°C, 190°C, 195°C, 195°C und 195°C für die Zonen 1 bis 5. Am Feedblock und an der Düse betragen die Temperaturen 236°C. Die Drehzahl der Schnecke wird mit 58 U/min eingestellt. Am Extruder B sind die Temperaturen für die Zonen 1 bis 4 mit 200°C, 210°C, 220°C und 220°C festgelegt. Die Schnecke läuft mit 34 U/min. Für Extruder A beträgt die Temperatur für die erste Heizzone 182°C und für die Zonen 2 bis 5 jeweils 190°C und die Schnecke läuft mit 68 U/min. Die Chill-Roll arbeitet mit 6.0 m/min bei 55°C. Im Ergebnis wird eine bei Raumtemperatur rote thermochrome ABCBA-Folie erhalten mit einer Schichtdicke von 135 µm. Die thermochrome Schicht ist hierbei 45 µm dick. Die beiden Trennschichten sind jeweils 20 µm und die beiden äußeren Schutzschichten 25 µm dick. Die Polymerfolie schaltet reversibel im Temperaturbereich von 83°C - 85°C von

Rot nach Farblos.

Die in den Beispielen angeführten technologischen Parameter, wie die Temperaturen in den Heizzonen, der Chill-Roll, die Drehzahl in U/min der Schnecken, die Abzugsgeschwindigkeit der Chill-Roll in m/min und die Aufwickelgeschwindigkeit lassen sich, wie für den Fachmann sofort erkennbar, in vielfältiger Art und Weise variieren und kombinieren.

Beispiel 3:

Erfindungsgemäß kann eine Monoschicht mit thermochromen Eigenschaften in Analogie zu Beispiel 1 erfolgen. Hierbei wird eine 50 mm-Bretschlitzdüse verwendet und die Chill-Rolle ist nicht in Betrieb. Die Schnecken-drehzahl beträgt 93 U/min. Im Ergebnis wird eine Schicht mit einer Dicke von 0,28 cm erhalten.

Patentansprüche

5

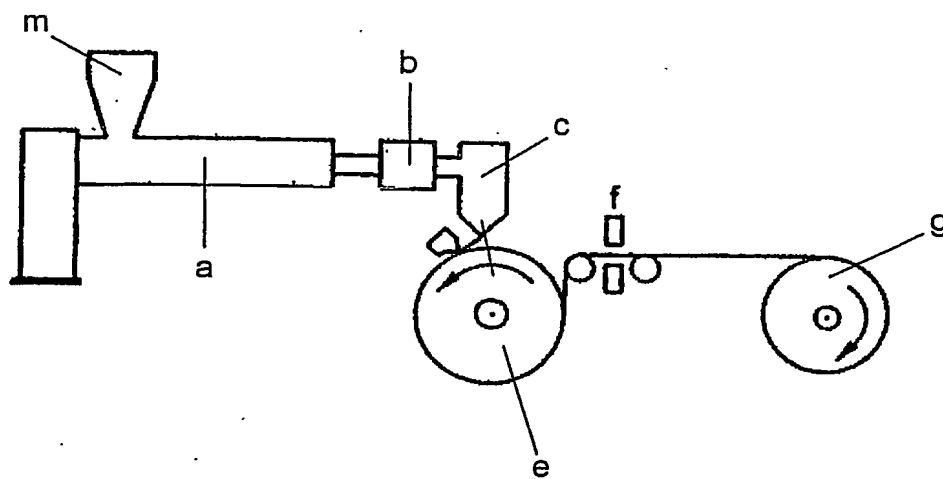
1. Verfahren zur Herstellung einlagiger thermochromer Polymerschichten mittels Extrusion, bei dem mindestens ein Farbstoff und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe, wie Schmelzmittel und/oder Entwickler, einem Polymer zu Beginn des Extrusionsverfahrens zugemischt und zur thermochromen Polymerschicht extrudiert wird.
10
2. Verfahren nach Anspruch 1,
15 dadurch gekennzeichnet, dass als Polymer Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Polyamid und/oder Acrylnitril-Butadien-Styren-Copolymer verwendet wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
20 dadurch gekennzeichnet, dass als Farbstoffe Pyridiniumphenolatbetaine, Sulfophtaleinstrukturen, Reichardt-Farbstoffe, Triphenylmethan-Farbstoffe, Pyranine, Indikatorfarbstoffe oder
25 Azofarbstoffe verwendet werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass als Schmelzmittel Octadecanol, Dodecanol, Hydroxycarbonsäuren
30 und/oder 1-Hexadecanol verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass als Entwickler

2,2'-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2'-Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon und/oder Gallussäuredodecylester eingesetzt wird.

- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
 dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff dem
 Polymer im Bestückungstrichter zugemischt wird.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
 dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff, das
 Polymer und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe
 in Form eines Masterbatches eingesetzt werden.
- 15 8. Thermochrome Polymerschicht herstellbar nach dem
 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7.
- 20 9. Polymerschicht nach Anspruch 8,
 dadurch gekennzeichnet, dass eine reversible
 Farbschaltung in einem breiten Temperaturbereich
 von ΔT von 1 bis 25°C erfolgt.
- 25 10. Polymerschicht nach Anspruch 8,
 dadurch gekennzeichnet, dass eine reversible
 Farbschaltung in einem engen Temperaturbereich
 von ΔT von 1 bis 2°C erfolgt.
- 30 11. Polymerschicht nach einem der Ansprüche 8 bis
 10,
 dadurch gekennzeichnet, dass die Farbschaltung
 von einem veränderten Transluzenzverhalten be-
 gleitet wird.

12. Polymerschicht nach einem der Ansprüche 8 bis 11,
dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht eine Schichtdicke von 1 μm bis 10 cm besitzt.
- 5 13. Polymerschicht nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke von 1 μm bis 1 mm beträgt.
- 10 14. Polymerschicht nach Anspruch 12 oder 13,
dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerschicht eine Polymerfolie ist.
- 15 15. Mehrlagiges Schichtverbundsystem enthaltend mindestens eine thermochrome Polymerschicht nach einem der Ansprüche 8 bis 14 und mindestens eine weitere Folie.

Figur 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/009415

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08K5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08L C09L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30 January 1998 (1998-01-30) -& JP 09 235545 A (MITSUBISHI CHEM CORP), 9 September 1997 (1997-09-09) abstract	1-3,8
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200356 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 2003-594820 XP002308430 & KR 2003 016 589 A (SUNTECH CO LTD) 3 March 2003 (2003-03-03) abstract ----- -/-	1,3,8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

1 December 2004

Date of mailing of the International search report

13/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schütte, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/009415

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 211 300 A (PILOT INK CO LTD) 5 June 2002 (2002-06-05) claims 1-5 -----	1
X	WO 02/08821 A (FARAN ORI ; NATAN EZRA (IL); SKYRAD LTD (IL)) 31 January 2002 (2002-01-31) abstract; claims 1-6 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/009415

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 09235545	A	09-09-1997	NONE	
KR 2003016589	A	03-03-2003	NONE	
EP 1211300	A	05-06-2002	JP 2002234260 A EP 1211300 A2 US 2002068166 A1	20-08-2002 05-06-2002 06-06-2002
WO 0208821	A	31-01-2002	AU 6629001 A WO 0208821 A1	05-02-2002 31-01-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/009415

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08K5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C08L C09L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1998, Nr. 01, 30. Januar 1998 (1998-01-30) -& JP 09 235545 A (MITSUBISHI CHEM CORP), 9. September 1997 (1997-09-09) Zusammenfassung	1-3,8
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200356 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 2003-594820 XP002308430 & KR 2003 016 589 A (SUNTECH CO LTD) 3. März 2003 (2003-03-03) Zusammenfassung	1,3,8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Dezember 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/12/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schütte, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 211 300 A (PILOT INK CO LTD) 5. Juni 2002 (2002-06-05) Ansprüche 1-5 -----	1
X	WO 02/08821 A (FARAN ORI ; NATAN EZRA (IL); SKYRAD LTD (IL)) 31. Januar 2002 (2002-01-31) Zusammenfassung; Ansprüche 1-6 -----	1

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009415

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 09235545	A	09-09-1997	KEINE		
KR 2003016589	A	03-03-2003	KEINE		
EP 1211300	A	05-06-2002	JP	2002234260 A	20-08-2002
			EP	1211300 A2	05-06-2002
			US	2002068166 A1	06-06-2002
WO 0208821	A	31-01-2002	AU	6629001 A	05-02-2002
			WO	0208821 A1	31-01-2002